RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÈTÉ INDUSTRIELLE 1) N° de publication : (A n'utiliser que pour les commandes de reproduction). 2 413 907

PARIS

A1

DE BREVET D'INVENTION

¹⁰ N° 78 26824

64) Compositions cosmétiques à base de polymères polyammonium quaternaires. Classification internationale (Int. Cl.2). A 61 K 7/06; C 08 G 73/00. Date de dépôt 19 septembre 1978, à 15 h 42 mn. Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 20 septembre 1977, n. 78.153 au nom de la demanderesse. **41**) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. - «Listes» n. 31 du 3-8-1979. 1 Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France. **(72)** Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag et Alexandre Zysman. **73** Titulaire : Idem (71) **4** A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions commétiques ontenant un ou plusieurs polymères polyammonium quaternaires, aux composés polymères utilisés dans ces compositions, ainsi qu'à un procédé de traitement des cheveux ou de la peau à l'aide de ces compositions et composés.

On a déjà proposé d'utiliser des polymères cationiques et, plus particulièrement, des polymères contenant des groupements ammonium quaternaires comme agent de conditionnement pour la chevelure.

De telles compositions sont décrites, notamment, dans les brevets français de la demanderesse n° 2.270.846 et 2.316.271.

Les polymères cationiques présentent, on le sait, une grande affinité pour les fibres kératiniques telles que les cheveux en raison de l'interaction de leurs groupements ammonium avec les groupements anioniques du cheveu.

Ces polymères se déposent sur les cheveux d'autant plus facilement que ceux-ci sont plus sensibilisés, et l'affinité pour le cheveu est souvent telle qu'ils résistent énergiquement à l'élimination par les shampooings, par brossage ou par traitement avec une solution alcaline.

On a constaté, toutefois, que si l'utilisation de tels polymères cationiques présentait de nombreux avantages dans la mesure où ils facilitent le démâlage des cheveux ainsi que leur traitement, et leur confèrent des qualités de nervosité et un aspect brillant; en raison de leur affinité pour la kératine, cas polymères ont tendance à s'accumuler sur les cheveux à la suite d'applications répétées.

25

30

35

5

10

15

20

Ces polymères cationiques à groupements quaternaires présentent, par ailleurs, souvent l'inconvenient d'être peu compatibles avec les agents tensio-actifs anioniques, ce qui réduit les possibilités d'utilisation et impose leur emploi dans des traitements à deux temps, avant ou après shampooing.

La demanderesse à découvert que certains polymères polyammonium quaternaires ne présentaient pas les inconvénients susvisés. Elle a constaté, en particulier, que ces polymères pouvaient être utilisés dans des traitements en un seul temps du fait de leur bonne compatibilité avec les agents tensioactifs amioniques, qu'ils produisaient l'effet de conditionnement souhaité, qu'ils pouvaient être éliminés de la chevelure à l'occasion de traitements

qu'ils pouvaient être éliminés de la chevelure a l'occasion de traitements capillaires classiques.

L'invention a donc pour objet des compositions cosmétiques conte-

nant des polymères p lyammoniums quaternaires présentant les avantages pré ités.

L'invention a également pour objet les polymères utilisés dans les compositions susvisées et qui sont des composés nouveaux.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des cheveux mettant en oeuvre les composés et compositions susvisés.

D'autres objets de la présente demande ressortiront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les compositions selon l'invention destinées principalement à l'usage cosmétique sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un polymère constitué essentiellement des motifs représentés par la formule générale :

$$\begin{bmatrix}
R_1 \\
R_2
\end{bmatrix} \xrightarrow{R} A \xrightarrow{R} N \xrightarrow{R} (CH_2)_n - CO - B - OC - (CH_2)_n$$
(I)

dans laquelle :

5

. 10

15

25

30

35

40

A désigne un groupement hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou non saturé, non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, plus particulièrement A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène linéaires ou ramifiés;

B désigne :

(a) un reste de glycol de formule - 0 - Z - 0 - où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement tel que :

où x et y désignent un nombre entier de l à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de l à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

(b) un reste de diamine bis sécondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :

(c) un reste de diamine bis primaire de formule - NH - Y - NH où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié
ou le radical bivalent - CH₂ - CH₂ - S - S - CH₂ - CH₂ -

(d) un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ;
R₁ désigne un radical alcoyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone et, de préférenc , mêthyle ;

R, est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié,

les deux radicaux R₂ peuvent également former avec A et les deux atomes d'azote, un radical bivalent de formule :

X désigne un balogénure et, en particulier, bromure ou chlorure ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

10

20

25

30

Le radical représenté par A dans les composés utilisés selon l'invention désigne, de préférence, un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcémylène ou alcynylène ayant de 2 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement un radical éthylène, propylène, méthyl-propylène, butylène, méthyl-butylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, hydroxypropylène, butenylène ou butymylène.

Le radical hydrocarboné représenté par Z et Y désigne, de préférence, un radical alcoylène ayant de 2 à 10 atomes de carbone et, plus particulièrement, un radical éthylène, propylène, diméthyl-2,2 propylène, butylène, bexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène.

Le radical hydrocarboné représenté par R₂ désigne, généralement, un radical alcoyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone et, de préférence, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle.

Certains polymères utilisés dans les compositions selon la présente invention sont nouveaux et sont constitués de motifs répondant à la formule IV:

dans laquelle B' désigne un reste de diamine bis-secondaire de formule :

n désigne un nombre de 3 à 10,

15

25

35

40 .

R₁, R₂, A, X, ayant la signification indiquée pout la formule 1 Sont également nouveaux les polymères de formule (I) dans

laquelle A désigne un radical alcénylène ou alcynylène linéaires ou ramifiés.

Les polymères utilisés dans les compositions selon l'invention sont préparés suivant un procédé counu en lui-même par polycondensation d'une dismine bis-tertisire répondant à la formule (II) avec un composé bis-halo-acylé répondant à la formule (III) :

10
$$R_1$$
 $H - A - H$ R_2 (II) $X - (CH_2)_n - CO - B - OC - (CH_2)_n - X$ (III)

Dans ces formules les différents substituents R_1 , R_2 , A , X , B et vont les significations ci-dessus indiquées.

Ces réactions de polycondensation sont effectuées, de préférence, dans des solvants usuels tels que/le diméthylformanide, les alcools et, de préférence, les alcools inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les éthers-alcools tels 20 que le méthoxy- , l'éthoxy- ou le butoxy-éthanol, ou un mélange de plusieurs de ces solvants à des températures comprises entre 20 et 120°C et de préférence entre 60 et 90°C. Les polymères ainsi obtenus peuvent être précipités par addition d'un non solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, ou ils peuvent être atomisés à partir de leurs solutions aqueuses quand la stabilité des solutions le permet.

Les amines bis-tertiaires de formule II utilisables dans la préparation des composés selon l'invention, peuvent être par exemple : les a,w N,N'--butenylène-, -butynylène-,
tétraméthyl-éthylène-,-propylène-,-méthylpropylène-,-butylène-,-butyl-lbutylène-,-bexaméthylène-,-octaméthylène-,-décaméthylène-diamine ; les α , ω H-méthyl, M'-alcoyl-thylène-, propylène-, butylène-, hexaméthylène-, octaméthylène-, décaméthylène-diamines Le radical .N-alcoyle désigne un radical ayant de 1 à 12 atomes de carbone tels qu'un groupement éthyle, propyle, isopropyle, butyle, bexyle, octyle, décyle ou dodécyle et de préférence un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés de formule II utilisables dans la préparation des composés selon l'invention peuvent encore être des composés hétérocycliques tels que la N,N'-diméthyl pipérazine ou la 4,4'bis-(N-méthyl pipéridine) ou encore des composés insaturés comme le 1,4-bis-(diméthyl amino) 2-butène ou le 1,4-bis-(dimethyl amino)-2-butyne.

Les comp sés bis (haloacylés) répondant à la formule III utilisables

pour la préparation des composés selon l'invention sont obtenus par réaction d'un halogénure d'halogéno acyle ou d'un halogéno alcanoate de méthyle ou d'éthyle avec un α, ωglycol, la pipérazine, une diamine bis-primaire ou l'urée.

On obtient ainsi comme composés répondant à la formule III les composés répondant aux formules suivantes :

$$X - (CH_2)_n - COO - Z - OCO - (CH_2)_n - X$$
 IIIa

$$x - (CH_2)_n - CON N-CO - (CH_2)_n - x$$
 IIIb

$$X - (CH_2)_n - CONH - Y - NHCO (CH_2)_n - X$$
 IIIc

$$X - (CH_2)_n - CONH - C - NH CO - (CH_2)_n - X$$
 IIId

Les composés répondant à la formule (III) utilisés de façon pré- '
férentielle pour la préparation des composés selon l'invention, sont obtenus,
par réaction d'un halogénure d'halogéno acétyle, -butyryle ou -undécanoyle ou
d'un halogéno alcanoate de méthyle correspondant avec :

- 1'éthylèneglycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétra éthylèneglycol, le pentaéthylène glycol, le dipropylène glycol, le propane dick-1,3, le diméthyl 2,2 propane dick-1,3, le butane dick-1,4, l'hexane dick-1,6, l'octane dick-1,8, le décane dick-1,10
- la pipérazine
- l'éthylène-, la propylène-, la butylène-, l'hexaméthylène-, l'octaméthylèneou la décaméthylène-dismine
- 1s dithia-3,4 dismino-1,6 hexane
- l'urée.

10

15

25

30

35

40

Les polymères polyquaternaires constitués de motifs de formule I constituent une famille homogène de composés qui, lorsqu'ils sont utilisés dans les compositions cosmétiques pour les cheveux ont un effet de conditionnement sur les cheveux auxquels ils confèrent des qualités de nervosité, de brillance et de facilité de démêlage.

Ces composés se présentent généralement sous forme de poudre blanche soluble dans l'eau.

Les polymères polyammonium quaternaires constitués essentiellement

de motifs répondant à la f rmule I ci-dessus indiqué, sont hydrolysables à des degrés divers selon leur constitution, en présence d'eau, d'une solution alcaline diluée ou en présence de réducteurs tels que par exemple l'acide thioglycolique.

C'est ainsi que les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un radical de formule -0-Z-0 ou un reste uréylène et dans laquelle R_1 , R_2 , A, Z, X, ont la signification mentionnée ci-dessus sont dégradables instantanément dans de l'hydroxyde de sodium dilué, à température ambiante, lorsque \underline{n} désigne l. La vitesse de dégradation se ralentit lorsque \underline{n} augmente.

Les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un reste de pipérazine ; R₁ , R₂ , A , X ont la signification indiquée ci-dessus et <u>n</u> désigne l se dégradent à la température ambiante en présence d'une solution d'luée d'hydroxyde de sodium, après un temps de contact de quelques minutes à deux heures.

15

20

25

30

35

40

Les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un reste de dismine bis-primaire de formule - NH - Y - NH - ; R₁ , R₂ , A,Y, X ayant les significations mentionnées ci-dessus, s'hydrolysent en présence d'une solution alcaline diluée, à une température comprise entre 50 et 90°C, en l'espace de quelques minutes à deux heures.

Les composés de ce type dans lesquels Y désigne le radical
- CH₂ - CH₂ - S - S - CH₂ - CH₂ sont en plus dégradables par l'acide thioglycolique.

Les polymères polyammonium quaternaires selon l'invention constituent donc une famille de produits utilisables comme conditionneurs des cheveux dans les compositions capillaires et dont l'aptitude à s'hydrolyser en à se couper présence de solutions alcalines, et pour certains/en présence d'une solution réductrice, permet de les éliminer progressivement au cours des diverses opérations de soins et de traitement réalisées avec des compositions alcalines et réductrices.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique pour le traitement des cheveux ou pour le traitement de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère essentiellement constitué de motifs de formule I, en des quantités suffisantes et cosmétiquement compatibles, et souvent au moins un agent de surface.

Les polymères selon l'invention peuvent être utilisés dans différentes compositions cosmétiques pour la peau et pour les cheveux. Ils conviennent pour le traitement des cheveux normaux et plus particulièrement des cheveux sensibilisés, notamment dans des compositions de shampooings, telles que shampooings anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioni-

ques, de shampooings colorants, de teintures, de gels coiffants, de lotions

c iffantes, de lotions pour "brushing", de lotions de mise en plis, de lotions rincées (rinse), de lotions renforçatrices de mise en plis non rincée, dans des compositions restructurantes, dans des compositions cosmétiques traitantes telles que les compositions antipelliculaires, antiséborrhéiques, dans des compositions de déformation permanente des cheveux, dans des compositions de traitement à appliquer avant ou après coloration, décoloration, permanente, dans des lotions de traitement après défrisage des cheveux.

5

10

15

20

25

30

35

40

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en plus du polymère constitué essentiellement de motifs répondant à la formule (I) tous les composants utilisés dans les compositions pour cheveux, notamment

des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères,
zwitterioniques ou non-ioniques, des synergistes de mousse, des stabilisants,
des séquestrants,
des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des
agents de conservation, des colorants, des parfums, des polymères cosmétiques,
des substances naturelles.
Quand les compositions selon l'invention constituent des shampooings,

elles se présentent sous forme de solutions aqueuses et comprennent, outre le polymère constitué de motifs de formule (I), au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère.

Dans ces shampooings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 3 et 50 % et de préférence entre 3 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, et le pH est généralement compris entre 3 et 9 et de préférence entre 6 et 7.

Les compositions sous forme de shampooings renferment en outre généralement divers adjuvants , notamment des parfums, des conservateurs, des épaississants, des stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants, des résines cosmétiques, des colorants.

Parmi les stabilisateurs de mousse on peut citer les amides gras et en particulier les mono- ou diéthanolamides d'acides gras de coprah, la mono- ou diéthanolamide laurique ou oléique, en des quantités de 1 à 10% et de préférence de 1 à 3 % du poids total de composition.

Parmi les épaississants on peut citer les polymères acryliques et les dérivés de la cellulose tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose. Ces épaississants sont généralement utilisés en une proportion de 0,1 à 5%.

Parmi les détergents ou agents de surface pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères constitués essentiellement de motifs de formule (I) on peut citer (a) les agents de surface anioniques tels que les sels alcalins ou d'alcanolamines des alcanesulfonates, alcoylsulfates et alcoyléthersulfates, les alkyl (en C₁₂-C₁₈ et en particulier en C₁₂-C₁₄) sulfates de sodium ou de triéthanolamine, le lauryl et le tétradécyléther-

sulfate de sodium ou de triéthanolamine, le sel disodique du semi-ester sulfosuccinique d'alcanolamides, les savons, les acides p lyéther carboxyliques;

(b) les agents de surface non-ioniques tels que (i) les produits de condensation d'un monoalcool, d'un alphadiol ou d'un alkylphénol avec le glycidol, par exemple les composés de formule R - CHOH - CH₂ - 0 - / CH₂-CHOH-CH₂-0-7_n- H

dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique syant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes
aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thio-éther et hydroxyméthylène, et n est compris entre 1 et 10;

10

15

· 25

30

- (ii) les alcools gras ayant de 12 à 18 atomes de carbone oxyéthylénés, par exemple l'alcool laurique, tétradécylique, cétylique, oléique, palmitique et stéarique, séparément ou en mélange, oxyéthylénés de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras ;
- (iii) les alcools gras de la lanoline oxyéthylénée ou la lanoline oxyéthylénée ; (iv) les composés de formule RO $\int_{-\infty}^{\infty} C_2H_3O$ (CH₂OH) $_{-\infty}^{\infty}$ H où R désigne un radical alkyle, slkényle ou alkylaryle ayant de 8 à 30 atomes de carbone et n désigne un nombre ou une valeur statistique moyenne de 1 à 10 ;
- (c) les agents de surface cationiques tels que les chlorures ou bromures de dialcoyl diméthylammonium, pur exemple le chlorure de dilauryl diméthylammonium, nium,

ou bromures d'alcoyl diméthyl benzylammonium, les chlorures ou bromures d'alcoyltriméthylammonium, par exemple le chlorure ou bromure de cétyl triméthylammonium, le chlorure ou bromure de tétradécyl triméthylammonium, les chlorures
ou bromures d'alcoyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium, les chlorures ou bromures
da dialcoyl diméthyl ammonium, les sels d'alcoyl pyridinium, par exemple le
chlorure de cétyl pyridinium,

les méthosulfates d'alcoyl amide éthyl triméthylammonium, des dérivés d'imidazoline, les composés à caractère cationique comme les oxydes d'amides tels que les oxydes d'alcoyl diméthylamine ou les oxydes d'alcoylamino éthyl diméthylamine.

(d) les agents de surface amphotères ou zwitterioniques tels que les dérivés

carboxyliques de l'imidazole, les N-alcoyl bétaînes, les N-alcoyl sulfobétaînes,
amino
les N-alcoylamino bétaînes, les N-alcoyl propionates, les dérivés d'asparagine
décrits dans le brevet français N° 1.344.212 de la demanderesse,
les alcoyl diméthyl ammonium acétates, des sels d'alcoyl (C12-C18)
diméthyl carboxyméthylamnonium vendu sous la marque déposée "DEHYTON A B 30"
par HENKEL.

Quand les compositions selon l'invention constituent des lotions elles se présentent sous forme de s lutions aqueuses ou hydro-alcooliques (renfermant un alcanol inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence l'éthanol ou l'isopropanol en une quantité de 5 à 70%) et renferment en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) également un adjuvant choisi parmi les agents de surface ci-dessus indiqués et de préférence parmi les agents de surface cationiques en une quantité de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition.

Ces lotions peuvent également renfermer, en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) d'autres polymères cosmétiques en une quantité de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

10

15

20

25

30

Parmi les polymères ou résines cosmétiques préférés pouvant Atre utilisés en combinaison avec les polymères constitués essentiellement de motifs de formule (I) on peut citer les copolymères acide crotonique 107acétate de vinyle 90% d'un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, le copolymère vinylpyrrolidone (VP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids moléculaire de 30.000 à 360.000, le rapport VP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant des poids moléculaires variant d'environ 100.000 à environ 1.000.000, tels que par exemple les polymères vendus sous la marque "GAFQUAT 734" et "GAFQUAT 755" par GAF Corporation, les polymères cationiques résultant de la condensation de la pipérazine ou de ses dérivés (1) sur des composés bifonctionnels tels que ceux décrits dans les demandes françaises 72 42 279 et 74 27 030 de la demanderesse, les polyaminoamides réticulés solubles dans l'eau, tels que ceux décrits dans la demande française 74 39 242 de la demanderesse, les polymères cationiques dérivés de la cellulose tels que les polymères vendus sous la marque "JR" ou "JR 400" par UNION CARBIDE.

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer des lotions structurantes qui se présentent sous forme de solutions aqueuses renfermant en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) également un agent restructurant du cheveu tels que ceux cités dans les brevets français 1 519 979 et 1 527 085 de la demanderesse et en particulier du méthylol—ou du diméthylol éthylène thiourée, de préférence.

en une quantité de 0,1 à 5% du poids total de la composition.

10

15

20

25

35

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer des crêmes de traitement se présentant sous forme d'une émulsion et contenant en plus du polymère constitué de motifs de formul (I) un savon et/ou un alcool gras tel que l'alcool laurique, tétradécylique, cétylique, oléique, stéarylique, isostéarylique, séparément ou en mélange, en une concentration de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition et un émulsifiant choisi parmi les agents de surface non-ioniques et en particulier les alcools en C₁₆ à C₁₈ oxyéthylénés avec 6 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, par exemple l'alcool stéarylique oxyéthyléné avec 15 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléo-cétylique oxyéthyléné avec 30 moles d'oxyde d'éthylène; en une concentration de 1 à 25% en poids du poids total de la composition, ou parmi les agents de surface anioniques tels que les sulfates d'alkyle éventuellement oxyéthylénés, comme le lauryl, cétyl et/ou stéarylsulfate de sodium, d'ammonium ou de mono- ou triéthanolamine éventuellement oxyéthyléné avec 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole, tel que le lauryl éther sulfate de sodium ou de monoéthanolamine oxyéthyléné avec environ 2 moles d'oxyde d'éthylène; ces agents de surface anioniques étant présents en une concentration de 1 à 15% en poids du pois total de la composition.

Ces crèmes peuvent également renfermer des amides gras tels que les mono- ou diéthanolamides laurique, oléique ou d'acides gras de coprah, en une concentration de 0 à 10% et en particulier de 1 à 8% du poids total de la composition.

Ces crèmes peuvent également renfermer en outre des colorants et en particulier des colorants d'oxydation et constituer des crèmes pour teintures ou des crèmes de coloration,

Les colorants appartiennent à la classe des colorants d'oxydation auxquels peuvent être ajoutés des colorants directs tels que des colorants azolques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, des indoanilines, des indophénols ou d'autres colorants d'oxydation tels que les leucodérivés de ces composés.

Parmi les colorants d'oxydation utilisés il faut citer les paraou ortho phénylène ou toluylène diamines, les nitroparaphénylènediamines, les chloroparaphénylènediamines, les métaphénylène et métatoluylène diamines, le 2,4-diaminoanisole, le métauminophénol, le pyrocatechol, le résorcinol, l'hydroquinone, l'a-naphtol, les diamino pyridines et les diamino benzènes.

Les colorants sont présents de 0,01 à 17 du poids total de la composition.

Le pH des crèmes de coloration est en général compris entre 9 et 11
40 et elles renferment habituellement un agent alcalinisant par exemple l'ammoniaque

la mono-, di-, ou triéthanolamine.

5

10

15

20

25

30

35

40

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer une solution pour permanente et renfermer en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) des réducteurs tels que l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique,

einsi qu'un agent alcalinisant et d'autres adjuvants cosmétiques tels que parfums, opacifiants, colorants.

Les compositions cosmétiques selon l'invention ont un pH de 2 à 11.

Elles se présentent sous forme de solutions aqueuses, hydroalcoliques (renfermant un alcanol ayant de 1 à 4 atomes de carbone), de crème , de
gel, de dispersion, d'émulsion, d'aérosol.

Lorsque les compositions sont conditionnées sous la forme d'aérosol on peut utiliser à titre de gaz propulseur le gaz carbonique, l'azote,
l'oxyde nitreux, les hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane,
le propane ou de préférence les hydrocarbures fluorés (vendus sous le nom
de FREON par Du Pont de Nemours) et appartenant en particulier à la classe
des fluorochlorohydrocarbures tels que le dichlorodifluorométhane ou Fréon 12,
le dichlorotétrafluoroéthane ou Fréon 114 et le trichloromonofluorométhane ou
Fréon 11. Ces propulseurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison et
on peut employer en particulier un mélange de Fréon 114-12 dans les proportions
variant de 40:60 à 80:20.

Le procédé de traitement du cheveu ou de la peau est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur la peau une composition telle que définie ci-dessus en quantité suffisante pour conditionner le cheveu ou la peau.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

Le tableau I ci-dessous est destiné à illustrer, à la lumière des exemples 8 et 18, la préparation des polymères utilisés selon l'invention.

Ce tableau comprend successivement les indications relatives à la structure du composé de formule II, du composé de formule III, du solvant utilisé au cours de la réaction, de la température de réaction, de la durée du chauffage, de l'aspect du produit final isolé selon les indications de l'exemple 8 et enfin de sa viscosité absolue dans l'eau à 1% à 25°C.

Le tableau II illustre les motifs de formule (I) obtenus par réaction des composés de formule (II) et (III), selon le tableau I.

Le tableau III est relatif aux propriétés des polymères constitués par les motifs deformule (I) et indique les résultats d'un test de compatibilité

avec un agent tensioactif anionique.

25

30

On considère qu'un composé selon l'invention est compatible avec les agents tensioactifs anioniques quand 3,5 g de ce composé se solubilisent complètement dans 250 g d'une solution de lauryl sulfate de triéthanolamine à 20%.

La résistance aux solutions alcalines a été déterminée par rapport à une solution d'hydroxyde de sodium décinormale et exprimée en ml de NaCH 0,1 M par gramme et par milliéquivalent de polymère. Pour effectuer cette détermination, 200 mg de polymère ont été dissous dans 20 ml de NaCH 0,1 M, à une température de 20°C ou de 90°C, pendant une durée de 5, 30 ou 60 minutes. On a ensuite dosé la quantité de NaCH restante par du HCl 0,1 M et on a déterminé par différence le nombre de ml de NaCH 0,1 M consommé par le polymère.

Les résultats des essais de compatibilité avec les agents tensioactifs anioniques et de résistance à une solution d'hydroxyde de sodium figurent sur le tableau III qui comporte 5 colonnes. La première colonne identifie le polymère par le numéro de l'exemple. La deuxième colonne indique la compatibilité avec les agents tensioactifs anioniques par un signe (+) et la non-compatibilité par un signe (-). Les troisième, quatrième et cinquième colonnes concernent la résistance à une solution NaOH 0,1 N. La troisième colonne indique la température de la solution et la durée de contact. Les quatrième et cinquième colonnes indiquent le nombre de ml de NaOH 0,1 N consommés respectivement par l gramme et l milliéquivalent de polymère. Le polymère est d'autant plus dégradable (moins résistant) en présence d'une solution alcaline que le nombre de ml de NaOH 0,1 N est plus élevé.

On a comparé les polymères préparés selon les exemples 1 à 20 de la présente densude à un polymère de référence connue, constitué par le motif récurrent de formule :

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 & CH_3 \\
 & N_{\bigoplus} & (CH_2)_3 - N_{\bigoplus} & (CH_2)_6 \\
 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$

Le tableau III indique : (1) que tous les polymères préparés selon les exemples 1 à 20 sont compatibles et que le polymère de référence est incompatible avec les agents tensio-actifs anioniques ; (2) que le polymère

da référence placé dans les conditions les plus sévères (30 minutes à 90°C) est beaucoup moins dégradable par les solutions alcalines (consomme beaucoup moins de NaOH 0,1 N) que les polymèr s préparés selon les exemples 1 à 20 de la présente demande.

Préparation du composé de l'exemple 8

A une dispersion de 239 g (1 mole) de bis-(chloracétyl) pipérazine dans 500 cm³ de méthanol, on ajoute rapidement 130 g (1 mole) de 1,3-bis-(diméthylamino) propane. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux de solvant sous agitation pendant 2 heures. Il est alors trouble et très visqueux. Le polymère est précipité de sa solution dans un grand excès d'acétone. Après essorage et séchage, on obtient une poudre blanche. Sa viscosité absolue mesurée dans 1'eau à 1% à 25°C est de 2,24 cP (centipoises).

Le polymère ainsi préparé présente le motif récurrent suivant :

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 & CH_2 \\
 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_$$

Préparation du composé de l'exemple 18

5

10

20

25.

A 100 ml de solution aqueuse contenant 40,3 g (0,179 m le) de di hlorhydrate de cystamine, on ajoute à température ambiante 35,8 g (0,358 mole), de soude à 40%.

A cette solution maintenue entre 5 et 10°C, on ajoute par fractions et alternativement 40,45 g (0,358 mole) de chlorure de chloracétyle et 35,8 g (0,358 mole) de soude à 40%. Le composé cherché précipite au cours de l'addition. Le milieu est maintenu sous agitation, à température ambiante, pendant une heure après la fin de l'addition.

Après filtration, lavage à l'acétone, et séchage, on recueille 28 g de N,N'-bis-(chloracétyl) cystamine. C'est un solide blanc de PF = 117°C. Analyse élémentaire :

		Calculé (%)	Mesuré (%)
	C .	31,47	31,37
15	н .	4,5	4,7
	Ħ	9,18	9,13
	C1	23,17	23,26
	. S	20,98	21,17

A 25 m1 de méthanol contenant 15,25 g (0,05 mole) de N,N-bis-(chloracétyl) cystamine, on ajoute 6,5 g (0,05 mole) de 1-3-bis-(diméthylamino) propane, puis on chauffe le milieu 3 heures à reflux de solvant.

Le polymère est isolé de sa solution par précipitation dans 200 ml d'acétone.

Après essorage et séchage, on obtient une poudre blanche.

La viscosité absolue, mesurée dans l'eau à 17, est de 3,58 cps.

On vérifie par chromatographie en couche mince

que le polymère mis en contact avec un excès d'acide thioglycolique en milieu

(PF = point de fusion)

ammoniacal, se dégrade instantanément.

11 5 ij 14 2 (CH₃)₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂ (CH₃)₂NCH(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)₂ (CH₃)₂NCH₂CHOHCH₂N(CH₃)₂ (CH₃)₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂ (CH₃)₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂ (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ (CH₃)₂N(CH₂)₁₀N(CH₃)₂ (cH₃)₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂(CH₃)₂NCH(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)₂ (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ (CH₃)₂NCH(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)₂ $(cH_3)_2$ N- cH_2 -c=c- cH_2 N $(cH_2)_3$ Composé de formule II DMF = diméthylformemide MC = éther monométhylique de l'éthylèneglycol. C1CH2CON NCOCH2C1 C1(CH₂)₃COOCH₂C(CH₃)₂CH₂COCCH₃C1 DMF C1CH2COOCH2CH2OCOCH2C1 с1CH₂C00(CH₂)₃OCOCH₂C1 CICH_COOCH_C(CH_3)2CH_OCOCH_CI C1CH2CONHCH2CH2NHCOCH2C1 Br(CH₂)₁₀COO(CH₂)₂COO(CH₂)₁₀Br C1(CH₂)₃CON(____NCO(CH₂)₃C1 Br(CH₂)₁₀CON NCO(CH₂)₁₀Br C1CH, CONHCONHCOCH, C1 Composé de formule III méthanol DAF : MC PKG. me thanol ğ Solvant ne méthanol acétone methanol reflux methanol reflux 8 110° reflux reflux reflu 90 60 6 70 8 90 90 8 peures 7 ᅜ poudre blanche Aspect poudre blanche poudre légèrem poudre blanche résine molle marron résine 0,98 0,96 0,99 1,07 2,24 1,62 1,14 1,96 1,01 1,12 1,01 20,92 1,09 1,39 1,09

TABLEAU I - PREPARATION DES POLYMERES

TABLEAU II - FORMULE DES POLYMERES

Exemple N°	MOTIF CONSTITUTIF DU POLYMERE
1 -	$ \begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_2 & CCH_2 & CCH_3 & $
2	$ \begin{bmatrix} $
3	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃
5	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃

Exemple HOTIF CONSTITUTIF DU POLYMER

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
\hline
 & CH - (CH_2)_2 - N - CH_2 \\
\hline
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_2 - CO & N - CH_2 \\
\hline
 & CH_3 & CH_2 - CO & N - CH_2
\end{array}$$

Exemple

MOTIF CONSTITUTIF DU POLYMERE

13
$$\begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 \\ N & -(CH_2)_2 & N & -CH_2 \\ CH_3 & CH_3 \end{bmatrix}$$

$$CH_3 - CH_2 - CONH - (CH_2)_2 - NHCO - CH_2$$

14
$$\begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 \\ N & CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \end{bmatrix} = N - CH_2 - CONH - (CH_2)_2 - NHCO - CH_2$$

$$CH_3 & CH_3 &$$

Exemple HOTIF CONSTITUTIF DU POLYMERE

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 & CH_3 \\
\hline
\Theta \mid CP & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CONH - CO - NHCO - CH_2 \\
\hline
CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_2 & CONH - CO - NHCO - CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
& & CH_3 & CH_3 \\
& & CH_2 & CH_2$$

$$19 \quad \begin{bmatrix} \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ | \oplus \\ \mathsf{N} & \mathsf{CH}_2 - \mathsf{CH} = \mathsf{CH} - \mathsf{CH}_2^{-1} \mathsf{N} & \mathsf{CH}_2 - \mathsf{CO} - \mathsf{NH} - \mathsf{CO} - \mathsf{CH}_2 \end{bmatrix} \\ \mathsf{CH}_3 \quad \mathsf{C1}^{\bigodot} \quad \mathsf{CH}_3 \quad \mathsf{C1}^{\bigodot}$$

\$,7	٨	Gontact avec une solution NaOH O,1 N pendant 30 minutes à 90°C	1	Composé de référence
6,1	23,4		+	æ
7,8	43,4	•	+	16
13,4	74,9		+	15
9,5	55,6	à 90°C	+	14
14,4	78,6	NaOH 0,1 N pendant 30 minutes	+	13
8,6	21		+	ᅜ
9	31,2		+	Ħ
5,6	28,2		+	19
9,6	45,1		+	5
8,1	32,1	a NO-C	+	•
8,6	46,5	NaOH O, 1 N pendant 60 minutes.	+	
7,2	. 31,3	Contact avec une solution	+	7
10	26,7		+	o
6,4	32,6		+	20
8,2	47,6		+	17
6,4	29	C, t N pendant 5 minutes & 20°C	+	·Uı
. 8,9	51,6	Contact avec une solution NaOH	+	4
9,9	55		+	ယ
9,7	51,8		+	. 13
10	49,9		+	μ.
par meq de po- lymère	par g.de polymère			No
on a commé e	ml de NaOH O, 1 N ec	CONDITIONS A UNE SOLUTION	avec les	Exemple
	week of w		COMPANTITURE	
	•			

Tableau III - proprietes des polymeres

EXEMPLES D'APPLICATION

	EXEMPLE Nº A.1		
	On prépare un shampooing de composition suivante	:	
	- Composé de l'exemple 6	1	
5	- Hydroxyde d'alcoyl (C ₁₂ -C ₁₈) diméthyl carboxyméthylammonlum		. •
	vendu sous la marque "Dehyton AB 30" par la société Henkel	10	٠.
	- Chlorure de triméthyl cétyl ammonium	1	
•	- Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène		
	- Diéthenolamides d'acides gras de coprah	3.	
10	- Parfum		g
	- Colorants		
	- Rau q.s.p.	100.	•
•	pH amené à 6,5 avec la triéthanolamine.		•
	EXEMPLE Nº A.2		
15	On prépare un shampooing de composition suivante :		
	- Composé de l'exemple 4	1	g
•	- R-CHOH-CH ₂ -O (CH ₂ -CHOH-CH ₂ O) _n H	10	g
	R : mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂		
	n : représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5	•	
20	- Diéthanolamide laurique	3	. R
•	- Colorants		Ū
	- Parfum		
	- Eau q.s.p.	100	8
	pH = 6,2		
25	EXEMPLE H° A.3	·	•
•	On prépare un shampooing de composition suivante :	-	
	- Composé de l'exemple 3	0,6	g.
3	- R-CHOH-CH ₂ -O(CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O) _n H	10	g
	R : mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂	•	
30	n : représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
	- Diéthanolamide laurique	3	В
	- Colorants	•	
	- Parfum		
•	- Rau q.s.p.	100	g .
35	pH = 7		

	EXEMPLE Nº A.4		
	On prépare un shampooing de composition suivante		
٠	- Composé de l'exemple 2	1	
	- Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthenolamine	10	8
5	- Diéthanolamide laurique	. 2	8
	- Hydroxypropylméthyl cellulose	0,	8 2 -
	- Parfum	0,	2 g
	- Colorants		•
•	- Esu q.s.p.	100:	_
. 10	pH = 7,0	100.	8
•	EXEMPLE N° A.5		
	On prépare un shampooing de composition suivante		
	- Composé de l'exemple 18		. ~
	- Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine	12	•
15	- Diéthenolamide laurique	2	8
•	- Parfum	2	g
	- Colorants		
	- Eau q.s.p.	100	•
	рн = 6,8	-00	g
20	EXEMPLE Nº A.6		
•	On prépare un shampooing de composition suivante		
	- Composé de l'example 8	0,8	g
	- Hydroxyde d'alcoyl (C ₁₂ -C ₁₈) diméthyl carboxyméthylammonium	-,0	•
	vendu par la société Henkel sous la marque "Dehyton AB 30"	10	g
25	- Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène	5	g
	- Diéthenolamides d'acide gras de coprah	3	g
	- Chlorure de triméthyl cétylammonium	1	8
5	- Parfum		
	- Colorants .		
30 .	- Eau q.s.p.	100	g
٠	pH = 6,0		•
٠.	EXEMPLE Nº A.7		
•	On prépare un shampooing de composition suivante :		
	- Composé de l'exemple 12	0,7	g
35	- Alcoyl (C12-C16) sulfate de triéthanolamine	12	g
	- Diéthanolamide laurique	2	g
	- Hydroxypropylmethyl cellulose	0,2	g
•	- Parfum	, - ,-	3
•	- Colorants		
10	- Eau q.s.p	100	•
	pH = 7,6		g

	EXEMPLE N° A.8		
	On prépare un shampooing de composition suivante :	;	
	- Composé de l'exemple 11	1,5	g
	- Laurylsulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles		
5	d'oxyde d'éthylène	10	g
	- Diéthanolamide laurique	2	8
	- R-CHOH-CH ₂ -O-(CH ₂ -CHOH-CH ₂ O) _n H	5	g.
•	R = melange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂	•	
	n = valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
10 .	- Parfum		
	- Colorants		
	- Kau q.s.p.	100	g
	pH ajusté à 6 avec l'acide lactique.	•	
	EXEMPLE Nº A.9		
15	On prépare un shampooing de composition suivante :		
	- Composé de l'exemple 10	0,6	g
	- Alcoyl (C12-C14) sulfate de triéthanolamine	10	g
	- Diéthenolemide laurique	2	8
•	- Hydroxypropylméthyl cellulose	0,2	g
20	- Parfum	•	
	- Colorants		
	- Eau q.s.p.	100	g
	pH ajusté à 7 avec l'acide lactique.		
	EXEMPLE Nº A.10		
25	On prépare un shampooing de composition suivante :		
	- Composé de l'exemple 9	2	g
	- Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthenolamine	10	8
5	- R-CHOH-CH ₂ -O(CH ₂ -CHOH-CH ₂ O) _n H	5	g
	R = mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂		
30	n " représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
	- Diéthanolamide laurique	2	g
	- Parfum	•	
•	- Colorants		
	- Eau q.s.p.	100	g
35	pH amené à 7 avec triéthanolamine.		
•	EXEMPLE H° A. 11		•
	On prépare un shampooing de composition suivante :		
	- Composé de l'exemple 8	0,8	8
•	- Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène	3	g
40	- Diéthanolemide laurique	1	. 8

	- R-CHOH-CH ₂ -O(CH ₂ -CHOH-CH ₂ O) _n Н	10	g
	R = mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂		
	n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
	- Parfum		
•	- Colorants	•	
•	- Acide lactique qsp pH 6	100	g
	- Keu q.s.p		
	EXMPLE Nº A. 12		
10	On prépare un shampooing de composition suivante	:	
	- Composé de l'exemple 7	1	8
	- Lauryléther de polyglycérol	8	8
	- R-снон-сн ₂ -о(сн ₂ -снон-сн ₂ о) _n н	5	g
	R = mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂		
15	n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
	- Diéthenolemide laurique	2 .	g
•	- Parfum		
	- Colorants		
•	- Kau q.s.p.	100	g
20	рн 7,3.		
	EXEMPLE N° A. 13		
	On prépare un shampooing de composition suivante :	;	
	- Composé de l'exemple 15	0,5	8
	- Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine	15	g
25	- Hydroxypropyl methyl cellulose	0,2	g
	- Diéthanolaside laurique	2	g
	- Parfum	-	
3	- Colorants		
•	- Eau q.s.p.	100	8
30	рн 7,4.		
. •	EXEMPLE H° A. 14		
	On prépare un shampooing de composition suivante :	;	
•	- Composé de l'exemple 13	1	g
	- R-CHOH-CH ₂ -O(CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O) _n н	5	g
35	R = mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂		
	n = valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
• .	- Diéthanolamide d'acides gras de coprah	3	g
	- Hydroxyde d'alcoyl (C ₁₂ -C ₁₈) diméthyl carboxyméthylammonium		
	vendu par la société Henkel sous la marque "Dehyton AB 30"	10	8
40	- Chlorure de triméthyl cétyl ammonium	. 1	8
		-	

	· .		•
	- Parfum	• • •	
	- Colorants		•
	- Kau q.s.p.	100	8
	pH 7.		•
5	EXEMPLE Nº A. 15		
	On prépare un shampooing de composition suivante	-:	
	- Composé de l'exemple 14	. 2	. · 8
	- R-CHOH-CH, -O (CH, -CHOH-CH, -O), H	10	8
	R = mélange de radicaux alkyle en C _Q *C ₁₂		
10	n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5		
	- Leuryléther de polyglycérol	· 5	8
:	- Diethanolamide laurique	1	g
	- Parfum	. •	
	- Colorants		
15	- Kau q.s.p.	100	g
	pH amené à 6 avec acide lactique.		
	Les shampooings des exemples 1 à 15 se présentent	sous f	orme
•	liquide limpide. Ils assurent un bon démêlage des chaveux mou	illés.	Après ·
	séchage, les cheveux sont doux, brillants et nerveux.	•	
20	EXEMPLE N° B. 1		
	Lotion de mise en plis		
	On prépare la composition suivante :		
• .	- Composé de l'exemple 14	0,5	8
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un		
25	PM de 1.000.000 commercialisé sous la marque "Gafquat 734".		de matière
	par la société General Aniline	0,5	
	- Polyaminoamide (acide adipique/diéthylène triamine)		
•	réticulé à l'aide de 11 moles d'épichlorhydrine pour	-	
-	100 groupements basiques	. 0,5	·-
30	- Chlorure de cétylpyridinium	0,2	8
•	- Alcool éthylique q.s.p.	10°	
•	- Parium	•	•
•	- Colorants		•
	- Acide tartrique q.s.p pH = 7		
35	- Bau q.s.p	100	
	Appliquée sur des cheveux lavés, cette lotion fac		
	Après séchage et mise en plis, les cheveux sont doux et facil	ев а со	iffer.

EXEMPLE Nº B. 2

En remplacant dans l'exemple B.1

0,5 g de composé de l'exemple 14 par

0,6 g de composé de l'exemple 15, et en ajustant le pH à 7 par d l'acide lactique on obtient une lotion de mise en plis ayant des propriétés similaires.

EXEMPLE Nº B. 3

Lotion pour le brushing

On prépare la composition suivante :

	- Composé de l'exemple 13	0,3 g	
10	- Bromure de triméthyl cétylammonium - Acide tertrique qsp pH 6,5	0,2 g	
•	- Eau q.s.p.	100 сс	
	1 1 1	~- 1 -~! £> 1 !	

Appliquée sur des cheveux sensibilisés, cette lotion facilite

le démêlage des cheveux mouillés.

Les cheveux étant coiffés suivant la technique du brushing, cette

15 lotion favorise le passage de la brosse, laisse les cheveux doux et soyeux avec une bonne tenue.

EXEMPLE Nº B. 4

En remplaçant dans l'exemple B. 3

0,3 g de composé de l'exemple 13 par

20 0,7 g de composé de l'exemple 14, et en ajustant le pH à 6 par de l'acide lactique on obtient une lotion pour le brushing ayant des propriétés similaires.

EXEMPLE N° C. 1

Crème pour teinture d'oxydation

	- Composé de l'exemple 14	5	g
25	- Alcool cétyl stéarylique	20	g
	- Diethanolamide oleIque	4	g
	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium	3	g
	- Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène	2,5	8
	- Ammoniaque à 22° B	10	ml
30	- Acide éthylène diamine tétrascétique vendu sous la marque		
•	"TRILON B"	1,0	g
	Colorants:		
	- Sulfate de méta diamino anisole	0,04	8 g
	- Résorcine	0,42	0 g
35	- Métaaminophénol base	0,15	O g
	- Hitro paraphénylène diamine	0,08	5 g
	- Paratoluylène diamine	0,00	4 g
	- Eau q.s.p.	100	g

	EXEMPLE N° C. 2	•	
	Crème pour teinture d'oxydation		
	- Composé de l'exemple 6	3,0	g
•	- Alcool cétyl stéarylique	22	8
5	- Diéthanolamide oléique	5,5	g
	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium	.3,5	g
	- Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène	2,0	g
	- Ammoniaque à 22°B	10,0	ml .
	- Acide éthylènediamine tétracétique vendu sous la marque		•
10	"TRILON B"	1,000	g
	Colorants		
	- Sulfate de métadiamino anisole	0,048	g
	- Résorcine	0,420	g
	- méta aminophénol base	0,150	8
15	Nitroparaphénylène diamine	0,085	8
	- Paratoluylènediamine	0,004	8
	- Eau q.s.p.	100	8
	EXEMPLE N° C. 3		
	Crème pour teinture d'oxydation	•	•
20	- Composé de l'exemple 8	4,0	8
	- Alcool cétyl stéarylique	19,7	8 .
	- Diéthanolamide oléique	4,8	g
•	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium	3,2	g
	- Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène	2,8	g
25	- Ammoniaque à 22° B	10,0	m1
	- Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous la marque		•
	"TRILON B"	1,000	8
I	Colorants :		
	- Sulfate de méta diamino anisola .	0,048	Ξ.
30	- Résorcine	0,420	_
	- Métaaminophénol base	0,150	_
	- Nitroparaphénylène diamine	0,085	•
	- Para toluylène diamine	0,004	g
	- Eau q.s.p.	100	8
35	On mélange 30 g de crème de l'exemple C.1, C.2.ou	•	
	d'eau oxygénée à 6% (20 volumes). On obtient une crème lisse,		
	agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux. Aprè	•	
	pause on rince. Le cheveu se démêle facilement et le toucher o		
	On fait la mise en plis et l'on sèche. Le cheveu est brillant,		
40	corps, du volume; le toucher est soyeux et le démêlage facile 100% blancs, on obtient un blond.	. Sur che	veux à

EXEMPLE N° C. 4		
Liquide ammoniacal gélifient pour teinture d'oxydation.		
- Composé de l'exemple 14	2	g
- Lauryl sulfate de triéthanolamine (40% matière active)	4	g
- Octy1-2 dodécanol commercialisé sous la marque "Eutanol G"		J
par la société Henkel	8	8
- Diéthanolamide oléique	8	8
- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde		
d'éthylène, commercialisé sous la marque "Mergital OC 30"	•	
per le société Henkel	3	g
- Acide oléique	21	g
- Alcool benzylique	12	8
- Alcool ethylique à 96°	10	g
- Ammoniaque à 22° B	19	ml
- Acide éthylène dismine tétracétique vendu sous la marque	-	
"TRILOR B"	3,0	g
Coloranta :		•
- Para amino phénol base	0,30	8
- Résorcine	0,65	g
- Méta amino phénol base	0,65	g
- Paratoluylène diamine	0,15	g
- Bisulfite de sodium d = 1,32	1,2	8
- Eau q.s.p.	100	g
On mélange dans un bol 30 g de cette formule avec	: 30 g d'	eau
oxygénée à 6% (20 volumes). On obtient une crème gélifiée, con	sistante	•
agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.On l'a	pplique	à l'aide
d'un pinceau. On laisse pauser 30 à 40 minutes et 1'on rince.	Les chev	eux
se démèlent facilement et le toucher est soyeux. On fait la mi	se en pl	is et
l'on sèche. Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du co	orps, du	volume;
le toucher est soyeux et le démêlage facile. Sur cheveux à 100	% bla	ncs on
obtient une nuance blond clair doré.		
EXEMPLE N° D. 1		
Crème capillaire traitante	٠	
- Composé de l'exemple 14	1	g
- Alcool stéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène		
vendu sous la marque de BRLJ 72" par la société Atlas	15	g

- Bau q.s.p 100 g
On aplique cette crème sur cheveux propres, humides et essorés,
en quantité suffisante (60 à 80 g) pour bien imprégner et couvrir la chevelure.

- Alcool laurique

- Acide tartrique q.s.p pH 5

On laisse pauser 15 à 20 minutes et l'on rince. Les cheveux mouillés sont doux et faciles à démâler.

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux séchés se démêlent facilement et ont un toucher soyeux:

ile sont brillants, nerveux et ont du corps et du volume. 5

EXEMPLE Nº E. 1

10

15

30

Lotion structurante (application sans rincage)

On mélange :

Poids pour poids du composé de l'exemple 14 avec du diméthylolethylène thiourée.

On introduit avant utilisation :

0,6 g de ce mélange dans 25 ml d'eau à pH 2,5 sjusté avec l'acide chlorhydrique.

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux sont brillants, nerveux, ils out du corps et du gonflant (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

20 EXEMPLE Nº E. 2

Lotion structurante (avec rinçage)

On mélange avant utilisation :

2 g de diméthylol éthylène thiourée avec 25 ml d'une solution contenant :

25 - Composé de l'exemple 14

- Acide chlorhydrique q.s.
- pH 2,5

q.s.p.

100

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés. On laisse pauser 10 minutes et l'on rince. Le démâlage est facile, les cheveux ont un toucher soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démalent facilement, ils sont brillants, nerveux, et ont du corps et du gonflant.

EXEMPLE Nº F. 1

Lotion protectrice avant permanente.

- Composé de l'exemple 14

2,3

- Bromure de tétradécyl triméthylammonium

0,13

- Colorant
- Parfum
- pH 7,5 - Acide maléique q:s.p.

100

EXEMPLE Nº F. 2

5

En remplaçant dens l'exemple F. I

2,3 g de comp sé de l'exemple 14 par

2,5 g de composé de l'exemple 13, on obtient une composition ayant des propriétés similaires.

Ces lotions s'appliquent sur la chevelure préalablement lavée et essorée. Elles facilitent le démâlage et rendent les cheveux plus lisses.

Après réalisation de la permanente, on constate que les cheveux sont plus doux, les pointes notamment restent particulièrement lisses.

10 La force de frisure n'est pas modifiée, elle n'est pas freinée.

Après séchage, les cheveux ne paraissent pas sensibilisés. Ils sont brillants, lisses et très doux. Cet effet est particulièrement net sur les cheveux sensibilisés ou colorés.

EXEMPLE Nº F. 3

15 Lotion après défrisage alcalin.

- Composé de l'exemple 14	. 3,	2 g
- Chlorure de dilauryl diméthylammonium, vendu sous la		
marque "Noramium M 2 C" par la société CECA-Prochinor	0,:	3 g
- Lamoline oxyéthylénée	1,	2 g
- Colorent		

20 - Colorant

35

- Parfum
- Acide tertrique q.s.p. pH 6
- Eau q.s.p. 100 m

EXEMPLE Nº F. 4

25 En remplaçant dans l'exemple F. 3

3,2 g du composé de l'exemple 14 par

3 g du composé de l'exemple 15.

on obtient une composition syant des propriétés similaires.

La lotion F. 3 ou F. 4 s'applique sur la chevelure lavée et essorée après un défrisage alcalin. Elle facilite le démêlage, améliore la douceur des cheveux et les rend plus lisses.

Après séchage, les cheveux restent lissent, brillants et doux au toucher. Cet effet est particulièrement net sur les cheveux colorés ou sensibilisés.

Cette lotion peut également être utilisée avant chaque mise en plis. Elle facilite le démêlage et améliore l'aspect cosmétique de la chevelure.

EXEMPLE N° G. 1

73-	TO	_	_	

l*) Liquide	réducteur	:
-------------	-----------	---

- Composé de l'exemple 14 1,1
- Acide thioglycolique 4
- Acide thiolactique 2

- Ammoniaque

- Triéthanolamine 3,7 g

- Opacifiant

10 - Parfum

- Eau q.s.p. 100 ml

2°) Liquide Tixateur :

- Ezu oxygénée q.s.p. 7,8 volumes

- Colorant

15 - Parfum

- Chlorure de dilauryl dimethylammonium, vendu sous la marque "Noramium M 2 C" par la société CECA-Prochinor.

0,4 g

- Eau q.s.p.

100 ml

Appliquée sur des cheveux très sensibilisés, cette permanente donne
une frisure forte, mais avec un état cosmétique très bon. Les cheveux sont
doux de la racine à la pointe, et après séchagé très brillants.

25

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique destinée au traitement des cheveux ou de la pesu, aractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère de poly-ammonium quaternaire constitué essentiellement de motifs représentés par la formule (I):

5

$$\begin{bmatrix}
R_1 & & R_1 \\
R_2 & & R_2
\end{bmatrix}$$
(CH₂)_n CO - B - OC - (CH₂)_n
(T)

10 dans lequelle :

A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié :

B désigna :

(a) un reste de glycol de formule - 0 - Z - 0 où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié
ou un groupement répondant aux formules

20

15

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :

25

(c) un reste de dismine bis-primaire de formule :

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent - CH2-CH2-S-S-CH2-CH2-;

(d) un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH -

R₁ désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
R₂ désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R₂ peuvent également former avec A

t les deux atomes d'az te, un radicel bivalent de formule -N - ; X désigne un halogénure t, en particulier, bromure ou chlorure, n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10. Comp sition cosmétiqu selon la revendication 1 contenant également au moins un agent de surface. Composition cosmétique selon les revendications 1 et 2 caractérisée par le fait que A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène, contenant de 2 à 10 atomes de carbone. Composition selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisée par le fait que A désigne un radical éthylène, propylène, méthylpropylène, buty-10 lène, méthylbutylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, hydroxypropylène, butenylène ou butynylène. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que R, désigne un radical méthyle. composition cosmétique selon l'une quelconque des revendication 1 15 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère polyammonium quaternaire répondant à la formule I dans laquelle B désigne un reste de glycol de formule - 0 - Z - 0 -, A , R_1 , R_2 , R_2 , R_3 , R_4 ayant les significations indiquées dans la revendication 1. 20 Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste d'un dérivé de la pipérasine, A , R_1 , R_2 , \underline{n} , X ayant la signification indiquée dans la revendication 1. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 25 à 5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste de dismine bis-primaire de formule - NH - Y - NH -A , R_1 , R_2 , Y, n , x ayant la signification indiquée dans la revendication 1. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 30 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste uréylène de formule - MH-CO-MH-Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée par le fait que Z désigne un groupement 35 -(CH2-CH2O)_-CH2-CH2-

on x et y ont les significations indiquées dans la revendication 1.

- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que Z et/ou Y désigne un radical alcoylèn ayant de 2 à 10 atomes de carbone.
- 12. Composition selon la revendication ¹¹, caractérisée par le fait que Z at/ou Y désigne un radical éthylène, propylène, diméthyl-2,2-propylène, butylène, hexaméthylène, octaméthylène ou décaméthylène.
- 13. Composition cosmétique selon/revendications lou 2, caractérisée par le fait que le polymère de polyammonium quaternaire résulte de la polycondensation d'une diamine bis-tertiaire de formule :

10

20

5

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
R_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2
\end{array}$$
(II)

avec un composé bis-haloacylé de formule :

$$X - (CH_2)_n - CO - B - OC - (CH_2)_n - X$$
 (III)

dans laquelle A,R₁ , R₂ , X , B et \underline{n} ont la signification indiquée dans la revendication 1.

- 14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que ledit polymère est présent dans une proportion de 0,1 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications
 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution
 aqueuse, hydroalcoolique, de crème, d'émulsion ou d'aérosol contenant des
 adjuvants habituellement utilisés en cosmétique choisis parmi des agents de
 surface anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, des polymères
 anioniques, non-ioniques ou amphotères, des polymères cationiques ayant une
 structure différente du polymère (I), des parfums, des colorants, des agents
 conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents
 émulsifiants, des agents adoucissants.
 - 16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 2 et 11.
 - 17. Polymère polyammonium quaternaire constitué essentiellement de motifs représentés par la formule (I):

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_1 \\ N & - N & - (CR_2)_n & CO - B - OC - (CR_2)_n \\ R_2 & N & - N_2 & N & - (CR_2)_n \end{bmatrix}$$
(I)

dans laquelle :

- 5 A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène.ou alcynylène, linéaire ou ramifié;
 - B désigne :

10

15

20

25

(a) un reste de glycol de formule - 0 - Z - 0 où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules

$$-\ell^{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}}_{2}-\sigma_{-\frac{7}{x}} \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2 - \quad \text{ou} \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}\text{-O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}\text{-} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y$$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :

(c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

- NH - Y - NH -

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent - CH2-CH2-S-S-CH2-CH2-;

(d) un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ;

R₁ désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₂ désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R₂ peuvent également former avec A et les deux atomes d'azote, un radical bivalent de formule - N N - ou

- N - ; X désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure, n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10. 18. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de glycol de formule - 0 - Z - 0 - où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules

5
$$-\sqrt{-}$$
CH₂-CH₂-O₂ $-\frac{7}{x}$ CH₂-CH₂- O₂ $-\frac{7}{x}$ CH₂-CH₂- O₃ CH₂ - CH₃ CH₃

20

de formule

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

10 A,R₁, R₂, X et <u>n</u> ont les significations indiquées dans la revendication 17.

19. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que
B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine
de formule

A désigne un radical alcoylène linéaire ou ramifié ; n désigne un nombre entier de 3 à 10,

R₁, R₂, X ont les significations indiquées dans la revendication 17.

20. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine

A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié;

n désigne le nombre l ou un nombre entier de 3 à 10

R₁, R₂ et X ont les significations indiquées dans la revendication 17.

21. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que
B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine
de formule

A désigne un radical alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié, <u>n</u> désigne

30 le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ;

R₁, R₂ et X ont les significations indiquées dans la revendication 17.

22. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que

B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule :

- NH - Y - NH -

15

où Y désigne un radical bivalent -CR2-CR2-S-S-CR2-CR2-;

n désign le nombre i ou un nombre entier de 3 à 10,

A, R1, R2, X ont les significations indiquées dans la revendication 17.

23. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de dismine bis-primaire de formule :

- NH - Y - NH -

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent - CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-;

10 A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10,

R₁, R₂, X ont les significations indiquées dans la revendication 17.

24. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule:

- MH - A - MH - .

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivaleut - CH2-CH2-S-S-CH2-CH2- ; A désigne un radical alcénylène ou alcynylène linéaire ou ramifié ; n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10, R_1 , R_2 et X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17. 20 Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - , A désigne un radical alcoylène linéaire ou ramifié, n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ; \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 , \mathbf{X}^- ont les significations indiquées dans la revendication 17. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que 26. B désigne un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ; A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié ; n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ; R_1 , R_2 , X^2 ont les significations indiquées dans la revendication 17. 30 Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ; . A désigne un radical alcénylène ou alcynylène linéaire ou ramifié ; n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10; R1, R2 et X ont la signification indiquée dans la revendication 17. Polymères selon la revendication 17, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués essentiellement de motifs choisis dans le groupe formé par

$$\begin{bmatrix} - & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & &$$

29. Procédé de traitement des cheveux ou de la peau, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou la peau une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.